

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-56365

(43) 公開日 平成7年(1995)3月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 1 1	9221-2H		
C 0 7 B 63/04		7419-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-198502

(22) 出願日 平成5年(1993)8月10日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 村山 徹郎

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 加藤 美明

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 電子写真用感光体用電荷輸送材料の精製法

(57) 【要約】

【目的】 電荷輸送材料を量産でき、しかも電気特性の満足できる精製法を提供する。

【構成】 電子写真用感光体用電荷輸送材料又はその原料を有機溶剤中に溶解させ、該溶液を活性白土と接触させることを特徴とする電子写真用感光体用電荷輸送材料の精製法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子写真用感光体用の電荷輸送材料又はその原料を有機溶剤中に溶解させ、該溶液を活性白土と接触させることを特徴とする電子写真用感光体用電荷輸送材料の精製法。

【請求項2】 請求項1記載の溶液を更に活性炭と接触させることを特徴とする電子写真用感光体用電荷輸送材料の精製法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真感光体の電荷輸送材料（以下「CTM」と略称する）又はその原料を精製する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】CTMとして用いる物質は高い純度が要求される、すなわち電子写真感光体として用いる場合種々の性能を要求されるが、通常、製造したままの粗製品では全くその性能を充たすことが出来ず、精製工程が必須であった。そのため、従来種々の溶剤による懸濁洗浄又は昇華、カラム等により精製を行ってきた。しかしこれらの方法では精製収率が低い、又は工業的には操作的に難点があり量産化には種々問題があった。さらにこれらの方法で高純度のものが得られても、電子写真として要求される電気特性は満足できない場合がしばしばあった。さらに、脱色、脱臭のためによく用いられる活性炭処理も粗製品の脱色には効果があるが、電気特性を満足させるだけの精製を十分におこなうことはできなかった。そこで、電子写真用として量産に対応でき性能的にも問題ない精製法の開発が強く望まれていた。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、CTMを量産化できる手法で、電気特性の満足できる方法につき鋭意検討を重ねた結果、粗製CTMを適当なる有機溶剤に溶かした後、活性白土で処理することですぐれた電気特性を示すことを見出し、本発明に到達した。又、その処理に活性炭処理を併用することも好ましいことを見出した。

【0004】即ち、本発明の要旨は、電子写真感光体用電荷輸送材料又はその原料（以下、「CTM等」と略称する）を有機溶剤中に溶解させ、該溶液を活性白土と接触させることを特徴とする精製法に存する。以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる有機溶剤はCTM等を溶かすものであれば特に制限はなく、例えば炭化水素類、アルコール類、エステル類、エーテル類、アルデヒド類、ケトン類、芳香族アミン、芳香族ニトロ化合物、芳香族ハロゲン化物、酸アミド類、アルキルスルホキシド類、N-アルキルラクタム類、ニトリル類、ラクトン類等いずれも使用可能である。

【0005】有機溶剤の使用量は任意に選択できるが、

2

好ましくはCTM等に対し2〜30倍量の範囲である。又処理温度は通常20〜200℃、好ましくは20〜60℃の範囲である。本発明により精製し得るCTM等としては、電子の輸送担体である電子吸引性化合物および、正孔の輸送担体である電子供与性化合物並びにこれらの合成原料が挙げられる。

【0006】電子吸引性化合物としては、ジフェノキノン、ナフトキノン、アントラキノン、フルオレノン等の芳香族カルボニル化合物が挙げられる。電子供与性化合物としては、イオン化ポテンシャルの低い化合物が好ましく、特に分子内に1個以上の窒素原子を有する化合物が好適である。窒素原子の形態としては、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等の芳香環に置換したアミノ基、複素環化合物、あるいは、置換ヒドラゾン化合物やヒドラジン化合物が好ましい。

【0007】複素環の例としては、カルバゾール、インドール、ピラゾール、ピラゾリン、オキサゾール、ピロール、オキサジアゾール、チアゾール、ピペラジン、等が挙げられる。これらの電荷輸送材料の内、特に、分子内に窒素原子を含む電子供与性化合物が好ましい。

【0008】

【表1】これらの例として以下の特許の各公報に記載の化合物が挙げられる。

・特開昭56-123544	・特開昭54-150128
・特公昭52-418872	・特公昭58-32372
・特公昭45-555043	・特開昭58-198043
・特公昭55-42380864	・特開平 2-190864

【0009】CTM等を活性白土と接触させる（以下活性白土処理とも称する）方法としては、粗CTM等を有機溶剤に溶かし、該溶液中に活性白土を加え、適当なる時間（通常10分〜2時間）攪拌（場合により浸漬したままでも良い）した後濾過し、濾液に貧溶媒を加えて結晶を濾別するか、濾液を濃縮、乾固して精製CTM等を得る方法が1方法として挙げられる。なお、この場合の処理は一回で目的を達成できる場合もあるが、不十分なる場合は同一操作を2回以上繰り返すことで目的を達成でき、多量の活性白土を用いて一回行うよりも少量の白土で2回以上繰り返す方が効果的である。

【0010】上記以外の方法として、活性白土をカラムに充填しておき、ここに粗CTM等の有機溶剤を流し、処理液を上記方法と同様に処理して精製CTMを得ることも可能で、目的に応じ選択できる。又、更に活性炭処理と接触させる方法としては、活性白土の代りに活性炭をCTM等の溶液に加え、活性白土処理と同様の処理を行なう。活性炭処理と、活性白土処理は交互に行なうのが効果的であり、好ましい。尚、活性炭と活性白土を同

3

時に溶液と接触させることも良い。

【0011】活性白土は特に電子供与性CTMの精製に効果があるが、その理由としては、活性白土は一般的に酸性物質を含むため芳香族アミンなどの電子供与性化合物由来の不純物を吸着しやすいことがあげられ、さらにそれらの不純物を化学的に変化させ、吸着しやすくする効果もあると考えられる。

【0012】

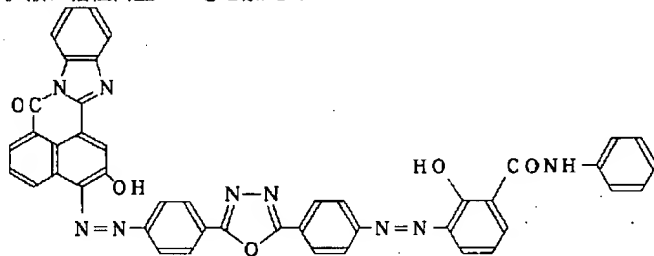
【発明の効果】以上詳述した如く、本発明は電子写真感光体に用いるCTM等を精製する方法を提供するものであり、すぐれた精製効果が得られるので電子写真感光体として非常に良好な性能が再現性良く得られる。又操作が簡単なので工業的規模での製造にも極めて有利である。

【0013】

【実施例】以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

【0014】実施例1

1-ピレンカルボキシアルデヒドとN,N-ジフェニルヒドラジンとを縮合させたヒドラゾン化合物である1-ピレンカルボキシアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン粗製品100gを60℃でトルエン200mlに溶解させ、活性炭3gを加え30分間、60℃で撹拌させた。処理液を濾過し、濾液に活性白土10gを加えて\*



【0018】この分散液を100μmの膜厚のポリエステルフィルムに蒸着されたアルミ蒸着層の上に乾燥して電荷発生層を形成した。このようにして得た2層からなる感光層を有する電子写真感光体について感度すなわち半減露光量を測定したところ0.75 lux・secであった。なお、上記活性炭、活性白土処理を1回行った場合の半減露光量は3.25 lux・secであった。半減露光量はまず、感光体を暗所で-4.8kVのコロナ放電により帯電させ、次いで白色光の光で露光し、表面電位が500Vから250Vまで減衰するのに要する露光量を測定することにより求めた。

【0019】比較例1

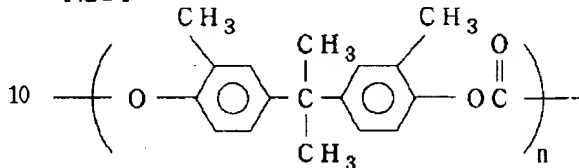
実施例1で用いた精製ヒドラゾン化合物の代りに粗製品をトルエンに溶解後メタノールで晶析することを2回繰り返して精製したヒドラゾン化合物を用いて実施例1と同様に2層からなる感光層を有する電子写真感光体について感度すなわち半減露光量を測定したところ15.3※50

4

\*60℃で30分間撹拌させ濾過した。この活性炭、活性白土処理をさらに1回繰り返した後処理液にメタノールを加え、結晶を析出させて濾過、乾燥し上記ヒドラゾン化合物の精製品85gを得た。該ヒドラゾン化合物70部と下記に示すポリカーボネート樹脂

【0015】

【化1】



【0016】100部をテトラヒドロフラン900部に溶解して得た塗布液を以下のようにして調製した電荷発生層の上に塗布、乾燥し、膜厚17μmの電荷移動層を形成させた。下記構造式で表わされるナフタル酸系ビスアゾ顔料1.0部とポリビニルブチラール（電気化学工業（株）社製、商品名ポリビニルブチラール#600.0）0.5部を30部の4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2（三菱化成（株）社製）中で、分散微粒子化処理を行った。

【0017】

【化2】

※ lux・secであった。上記の通り、単にトルエンに溶解しメタノールで再結晶させたものは活性炭、活性白土を使用したものに比べ感度が不良で、活性炭、活性白土が精製効果に大きく寄与していることは明白である。

【0020】比較例2

実施例1で用いた精製ヒドラゾン化合物の代りに粗製品100gを60℃でトルエン200mlに溶解させ、活性炭3gを加え30分間、60℃で撹拌させ、処理液を濾過した。この操作を4回繰り返した後処理液にメタノールを加え、実施例1と同様の操作で得た精製ヒドラゾン化合物を用いて実施例1と同様に2層からなる感光層を有する電子写真感光体について感度すなわち、半減露光量を測定したところ、17.4 lux・secであった。上記の通り、活性白土を併用せず、従来より知られている活性炭のみで処理したものは活性白土を併用したものに比べ感度が不良で、活性白土の効果は顕著であ

る。

#### 【0021】実施例2

トリフェニルアミン化合物であるビスー(N,N-ジフェニル)-ベンジルーエテルをトルエンを溶剤に用いてシリカゲルを担体としたカラムで精製した。次いでこれを20倍量のメチルエチルケトンに溶解し、0.1倍量の活性白土を加え25~30℃で30分攪拌後、濾過し、濾液を濃縮、乾固して精製品を得た。該トリフェニルアミン化合物を実施例1で用いたヒドラゾン化合物の代りに用い実施例1と同様に感光体を形成し半減露光量を測定したところ0.83 lux・secであった。

#### 【0022】比較例3

実施例2で用いた活性白土精製トリフェニルアミン化合物の代りに、シリカゲルを担体としたカラム精製のみで精製したトリフェニルアミン化合物を実施例2と同様に感光体となし半減露光量を測定したところ、9.7 lux・secであった。

\*ux・secであった。上記の通り、カラム精製したものを活性白土で処理することで感度は大きく向上し、CTMの精製に活性白土は非常に有効である。以上の通り、CTMを活性白土で処理することはCTMの精製に非常に効果的であることが認められる。なお、この処法は最終のCTM処理に極めて有効であるが、CTMを製造する際の原料と同様に処理する際にも有効である。つまり原料の段階で活性白土処理あるいは活性炭との併用処理をほどこしておくことにより、CTMでの精製回数を減少できる等間接的な精製として極めて有効である。

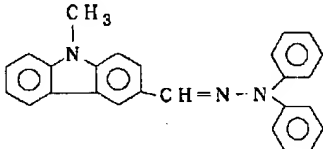
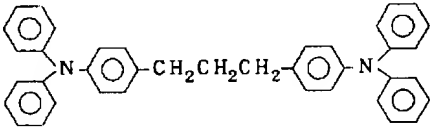
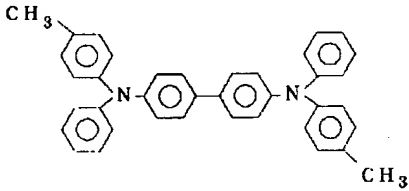
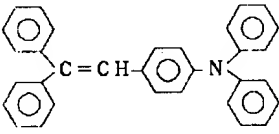
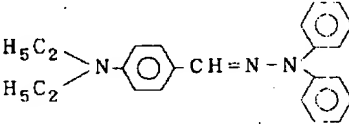
#### 【0023】実施例3

実施例1に準じた方法でCTMを精製して感光体を作成し感度を測定した結果を表-1に示した。

#### 【0024】

#### 【表2】

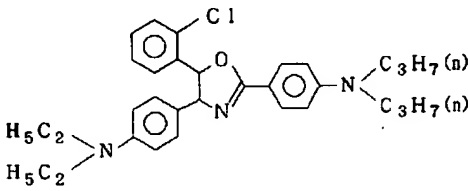
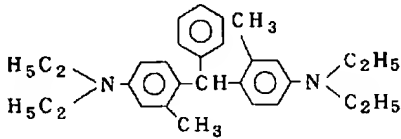
表 - 1

実施例	C T M	半減露光量 (lux・sec)
3-1		1.22
3-2		0.91
3-3		0.89
3-4		1.11
3-5		1.24

#### 【0025】

※ ※【表3】

表 - 1 (つづき)

実施例	C T M	半減露光量 (lox・sec)
3-6		12.50
3-7		12.43